

(19)日本特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-87939

(43)公開日 平成6年(1994)3月29日

(51)IntCl ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 F 299/06	MRX	7442-4J		
2/44	MCS	7442-4J		
G 0 3 F 7/027	5 1 3			
7/038				
		7352-4M	H 0 1 L 21/ 30	3 0 1 R
			審査請求 未請求	請求項の数16(全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-294576

(22)出願日 平成4年(1992)11月2日

(31)優先権主張番号 7 8 6 6 6 4

(32)優先日 1991年11月1日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 591020249

ハーキュリーズ・インコーポレーテッド
HERCULES INCORPORATED

アメリカ合衆国デラウェア州19894-0001,
ウィルミントン, ノース・マーケット・ス
トリート 1313 ハーキュリーズ・プラザ

(72)発明者 リチャード・トーマス・メイズ

アメリカ合衆国デラウェア州19711, ニュ
ーアーク, サウス・ディルウィン・ロード
262

(74)代理人 弁理士 湯浅 恭三 (外5名)

(54)【発明の名称】 光重合可能な乾燥フィルム組成物

(57)【要約】 (修正有)

【目的】

【構成】水性現象可能で光重合可能な乾燥フィルム組成物であって、該光重合可能な組成物がさらに、少なくとも一つのエチレン性不飽和末端基を有するカルボキシル基含有ポリウレタンを光重合可能な乾燥フィルム組成物の重量の0.5-30%含む組成物。

【効果】フォトレジストとして有用な水性現象可能な乾燥フィルム光重合性組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】水性現像可能で光重合可能な乾燥フィルム組成物であって、該光重合可能な組成物がさらに、少なくとも一つのエチレン性不飽和末端基を有するカルボキシル基含有ポリウレタンを光重合可能な乾燥フィルム組成物の重量の0.5〜30%含む組成物。

【請求項2】前記ポリウレタンが酸価2〜140を有する請求項1記載の組成物。

【請求項3】ポリウレタン、カルボキシル基含有フィルム形成性高分子バインダー、フリーラジカル光開始剤、多官能性付加重合可能モノマー、および熱重合禁止剤を含む請求項1または2記載の組成物。

【請求項4】前記ポリウレタンが高分子鎖のそれぞれの末端に、メタクリレートまたはアクリレート末端基を有する請求項1から3のいずれか1項記載の組成物。

【請求項5】キャリアー上に配置された請求項1から4のいずれか1項記載の光重合可能な乾燥フィルム組成物を含む物品。

【請求項6】フレキシブルキャリアーフィルムとフレキシブルカバーフィルムとに挟まれた光重合可能な組成物を含む、請求項5記載の物品。

【請求項7】前記ポリウレタンが光重合可能な乾燥フィルム組成物の重量の2〜30%の量で存在する請求項5または6記載の物品。

【請求項8】光重合可能な組成物がヒドロキシル改質塩化ビニル/酢酸ビニルポリマー、カルボキシル基含有フィルム形成性高分子バインダー、フリーラジカル光開始剤、多官能性付加重合可能モノマー、および熱重合禁止剤を含む請求項5、6または7記載の物品。

【請求項9】前記ポリウレタンが高分子鎖のそれぞれの末端に、メタクリレート末端基を有する請求項5から8のいずれか1項記載の物品。

【請求項10】キャリアー上に配置された水性現像可能で光重合可能な乾燥フィルム組成物を基体に塗布する工程、キャリアーを通して画像状に光重合可能な組成物を露光された部分において光重合可能な組成物が硬化するのに十分な化学線で露光する工程、キャリアーを光重合可能な組成物から除去する工程、および光重合可能な組成物を水性アルカリ溶液で洗浄して未硬化の光重合可能な組成物を基体から除去する工程を含む方法であって、該光重合可能な組成物がさらに、少なくとも一つのエチレン性不飽和末端基を有するカルボキシル基含有ポリウレタンを光重合可能な乾燥フィルム組成物の重量の0.5〜30%含むことを特徴とする、光重合可能な乾燥フィルム組成物の使用方法。

【請求項11】前記ポリウレタンが酸価2〜140を有する請求項10記載の方法。

【請求項12】前記光重合可能な組成物が、ポリウレタン、カルボキシル基含有フィルム形成性高分子バインダー、フリーラジカル光開始剤、多官能性付加重合可能モノマー、および熱重合禁止剤を含む、請求項10または11記載の方法。

ノマー、および熱重合禁止剤を含む、請求項10または11記載の方法。

【請求項13】前記ポリウレタンが高分子鎖のそれぞれの末端に、メタクリレートまたはアクリレート末端基を有する請求項10から12のいずれか1項記載の方法。

【請求項14】カルボキシル基含有フィルム形成性高分子バインダー、フリーラジカル光開始剤、多官能性付加重合可能モノマー、熱重合禁止剤、および溶剤を含む組成物であって、さらに、少なくとも一つのエチレン性不飽和末端基を有するカルボキシル基含有ポリウレタンを溶剤を除く組成物の重量の0.5〜30%含むことを特徴とする組成物。

【請求項15】前記ポリウレタンが酸価2〜140を有する請求項14記載の組成物。

【請求項16】前記ポリウレタンが、高分子鎖のそれぞれの末端にメタクリレートまたはアクリレート末端基を有する請求項14または15記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、フォトレジストとして有用な水性現像可能な乾燥フィルム光重合性組成物に関するものである。

【0002】水性現像可能な乾燥フィルム光重合性組成物は、印刷回路板の製造に用いることができる。かかる光重合性組成物は、概して、溶媒和したレジスト材料を、透明ポリエステルフィルムのようなキャリアに施し、次に溶媒を蒸発させて乾燥フィルムを得ることによって製造される。例えば、米国特許第4,686,171号及び同第4,725,524号においては、乾燥フィルムの形態の水性現像可能な光重合性組成物が開示されている。フォトレジストとしての典型的な使用においては、乾燥フィルム光重合性組成物を、キャリアに沿った銅クラッド基材に施し、ある領域内において、キャリアを通してフィルムを硬化させる化学線に曝露し、次にアルカリ性水溶液で洗浄して未曝露フィルムを銅から除去する。次に、曝露された銅表面を、硬化した光重合性組成物の下の保護領域を残して、エッチング溶液中で除去し、電気回路を形成することができる。米国特許第3,469,982号、同第4,293,635号及び同第4,268,610号においては、照射源、曝露強度及び曝露時間、現像及びストリッピング溶液及びその技法、並びに積層板組成物を包含する光画像形成技術及び装置の例が開示されている。

【0003】フォトレジストとして用いることが意図される光重合性組成物は、曝露時間及び現像時間を最小にし、かつ、光重合性組成物が被覆材料と向かい合うキャリア材料に選択的に接着するようにされていることが好ましい。また、硬化後の材料における柔軟性を保持して、硬化材料が加工中にクラッキングしたり破壊したりしないようにすることも重要である。

【0004】しかしながら、光重合性組成物の配合にお

いては、各成分の微妙なバランスを維持しなければならない。レジストの柔軟性に有利に影響する材料は、たとえそれを少量しか用いない場合でも、曝露時間又は現像時間に悪影響を与える可能性があり、あるいは組成物の選択的接着性に悪影響を与える可能性がある。柔軟性を向上させるために、N-エチルトルエンスルホンアミドのような可塑剤が光重合性組成物配合物中に導入されている。しかしながら、かかる可塑剤は、組成物から滲出する可能性があり、その有効性が制限される。

【0005】本発明によれば、水性現像可能な乾燥フィルム光重合性組成物であって、更に、可塑剤として少なくとも一つのエチレン系不飽和末端基を有するカルボキシル含有ポリウレタンを含むことを改良点とする上記組成物が提供される。ポリマー中におけるエチレン系不飽和部分により、光重合中に光重合性組成物中の他の材料と反応して、硬化マトリクスの一部となることができるようになる。硬化マトリクスの一部としての可塑剤は材料から滲出することがないので、硬化材料の柔軟性がこれによって改良される。カルボキシル基は、ポリマーの可溶性を向上し、これにより、洗浄中に未硬化領域からポリマーを除去するのが容易になる。本発明は、また、キャリア上に配置された乾燥フィルム光重合性組成物を含む物品を提供する。本発明は、更に、基材にキャリア上に配置された光重合性組成物を施し、光重合性組成物をキャリアを通して曝露領域内において光重合性組成物を硬化させるのに十分な化学線に像様露光し（即ち、陰画を通して露光し）、光重合性組成物からキャリアを除去し、光重合性組成物をアルカリ性水溶液で洗浄して未硬化光重合性組成物を基材から除去する工程を含む水性現像可能な乾燥フィルム光重合性組成物を使用する方法であって、該光重合性組成物が、少なくとも一つのエチレン系不飽和末端基を有するカルボキシル含有ポリウレタンを含むことを特徴とする方法を提供する。

【0006】水性現像可能な乾燥フィルム光重合性組成物は当該技術において周知であり、その特定の成分及び本発明において有用なポリウレタン可塑剤に加えるそれらの相対量は当業者には明白なものであろう。「乾燥」フィルムとは、溶媒を蒸発させたものである。本発明の一態様においては、光重合性組成物は、ポリウレタン可塑剤に加えて、カルボキシル基含有フィルム形成性ポリマーバインダー、遊離基光開始剤、多官能性付加重合性モノマー、及び熱重合抑制剤を含む。また、場合によっては、接着促進剤のような他の添加剤も有用である。乾燥フィルム光重合性組成物の全重量を基準として、ポリマーバインダーの量は30～75%、より好ましくは45～60%であり、光開始剤の量は2～10%、より好ましくは3～7%であり、付加重合性モノマーの量は5～40%、より好ましくは15～25%であり、ポリウレタン可塑剤の量は0.5～30%、より好ましくは2～30%、最も好ましくは9～15%であり、熱重合抑

制剤の量は0.003～0.04%、より好ましくは0.01～0.02%である。

【0007】本発明による可塑剤として有用なポリウレタンは、好ましくは1～150、より好ましくは2～140、最も好ましくは約10の酸価（即ち、ポリマー1gを中和するのに必要なKOHのmg数）を有し、5,000～50,000、より好ましくは15,000～25,000の分子量を有する。ポリウレタンは、好ましくは、(1) 少なくとも2種類の脂肪族ジオール及び脂肪族ジヒドロキシモノ若しくはジカルボン酸の混合物と、過剰量の脂肪族、脂環式若しくは芳香族ジイソシアネートとを、触媒の存在下で反応させて、ポリマー骨格上に遊離カルボキシル基を有するイソシアネート末端ウレタンポリマーを製造し、(2) この第1工程の生成物の末端イソシアネート基を脂肪族モノヒドロキシメタクリレートと反応させることによって製造される。

【0008】好ましい工程の第1工程において用いられるジオールの混合物は、好ましくは1000～4000の重量平均分子量を有する少なくとも2種類の脂肪族ジオールを含む。好適な脂肪族ジオールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロピレノキシドポリマーとエチレノキシドとの反応によって製造されるブロックコポリマー、ポリテトラヒドロフランジオール、ポリプロピレンアジベートジオール、ネオペンチルグリコールアジベートジオール、1,4-ブタンジオールエチレングリコールアジベートジオール、1,6-ヘキサジオールフタレートアジベートネオペンチルグリコールフタレートアジベートジオール及びエチレングリコールアジベートジオールが挙げられる。ジオールの混合物は、また、脂肪族ジヒドロキシモノ若しくはジカルボン酸をも含む。好適なジヒドロキシカルボン酸としては、ビス-ヒドロキシメチルプロピオン酸、2,3-ジヒドロキシブタン酸、2,4-ジヒドロキシ-3,3-ジメチルブタン酸、2,3-ジヒドロキシヘキサデカン酸、ジヒドロキシブテン酸、酒石酸及び2,3-ジヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸が挙げられる。ヒドロキシ官能性カルボン酸の濃度は、ウレタンポリマーを製造するのに用いる成分の全重量を基準として0.2～30%、好ましくは2～5%であってよい。

【0009】ジオールの混合物を過剰量の脂肪族、脂環式又は芳香族ジイソシアネートと反応させる。好適なジイソシアネートとしては、例えば、2,4-若しくは2,6-トルエンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレン-1,6-ジイソシアネート、p,p'-メチレン-ビス-フェニルイソシアネート又はこれらの混合物が挙げられる。

【0010】反応に関するヒドロキシル対イソシアネートの当量比は、1.1～2.0であってよい。反応温度

は、好ましくは、40〜90℃、最も好ましくは70〜80℃である。反応は、好ましくは、触媒として、50〜300ppmの有機スズ化合物又は0.1〜3%の脂肪族アミン化合物の存在下で行う。好適な触媒としては、例えば、ジオクチルスズビス（イソオクチルメルカプトアセテート）、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジイソオクチルマレエート、トリエチレンジアミン、トリエタノールアミン及びトリエチルアミンが挙げられる。

【0011】形成されるウレタンポリマーは、ポリマー骨格上に遊離カルボン酸基及びポリマー鎖の末端にイソシアネート基が存在することを特徴とする。

【0012】反応の第2工程においては、第1工程の生成物を、ポリマー鎖の末端におけるイソシアネート基と反応するのに十分な量の脂肪族モノヒドロキシアクリレート又はメタクリレートと反応させる。0.2〜10当量過剰のヒドロキシ官能性メタクリレートが好ましい。好適なアクリレート及びメタクリレートとしては、例えば、2-ヒドロキシプロピルアクリレート及びメタクリレート、ブタンジオールモノアクリレート及びモノメタクリレート、ブタンジオールモノアクリレート及びモノメタクリレート、ポリエチレングリコール（エチレンオキシド10〜20モル）モノアクリレート及びモノメタクリレート、及びポリプロピレングリコール（プロピレンオキシド5〜20モル）アクリレート及びメタクリレートが挙げられる。上記に特定されたタイプ及び量の有機スズ化合物又は脂肪族アミン化合物を、この反応に所望の触媒として用いることができる。得られるウレタンポリマーは液状であり、ポリマー鎖の末端部にアクリレート又はメタクリレート基、ポリマー骨格上に遊離カルボキシル基、及び1〜150の酸価を有する。

【0013】本発明において有用な遊離基光開始剤は、約185℃以下において熱的に不活性な、化学線によって活性化し得る従来の光開始剤である。代表的な光開始剤は、ベンゾフェノン及びジメトキシフェニルアセトフェノンのような芳香族ケトンである。他の有用な光開始剤は当業者には明らかであろう。

【0014】本発明において用途が見出された多官能性付加重合性モノマーは、非気体状のものであり、少なくとも2個、好ましくは2〜4個、より好ましくは2〜3個のエチレン系二重結合を有するものである。少なくとも2個のエチレン系二重結合を有することによって、モノマーが多官能性になる、即ち架橋重合をし得るようになる。好適なモノマーとしては、アルキレン又はポリアルキレングリコールジアクリレートが挙げられる。エステル結合と共役したビニリデン基を有するモノマーが特に好適である。代表例としては、エチレンジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、グリセロールジアクリレート、グリセロールトリアクリレート、

1, 3-プロパンジオールジメタクリレート、1, 2, 50

4-ブタントリオールトリメタクリレート、1, 4-ペンゼンジオールジメタクリレート、1, 4-シクロヘキサジオールジアクリレート、ペンタエリトリールトリ及びテトラメタクリレート、ペンタエリトリールトリ及びテトラアクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリトリールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリトリールテトラアクリレート、1, 3-プロパンジオールジアクリレート、1, 5-ペンタンジオールジメタクリレート、並びに分子量約100〜約500（数平均）を有するポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール及びこれらのコポリマーのビスアクリレート及びビスメタクリレートが挙げられるが、これらに限定されるものではない。他の有用な重合性モノマーは当業者には明らかであろう。

【0015】本発明において有用な熱重合抑制剤は、乾燥及び保存中の熱重合を防止するものである。有用な熱重合抑制剤の例は、p-メトキシフェノール、ヒドロキノン、アルキル及びアリール置換ヒドロキノン及びキノン、tert-ブチルカテコール、ピロガロール、銅レジネート、β-ナフトール、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、2, 2'-メチレンビス（4-エチル-6-tert-ブチルフェノール）、p-トリルキノン、クロラニル、アリールホスファイト及びアリールアルキルホスファイトである。他の有用な熱重合抑制剤は当業者には明らかであろう。

【0016】本発明において有用なカルボキシル基含有フィルム形成性ポリマーバインダーは、1以上のフィルム形成性ビニルタイプのモノマー及び3〜15個の炭素原子を有する1以上のα、βエチレン系不飽和カルボキシル基含有モノマーから調製され、水性媒体中に可溶性のバインダーを与える。有用なビニルタイプのモノマーの例は、3〜15個の炭素原子を有するアルキル及びヒドロキシアルキルアクリレート及びメタクリレート、スチレン、及びアルキル置換スチレンである。有用なカルボキシル基含有モノマーの例は、桂皮酸、クロトン酸、ソルビン酸、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、プロピオン酸、マレイン酸、フマル酸及びこれらの酸の半エステル及び無水物である。他の有用なバインダーは当業者には明らかであろう。

【0017】一態様においては、単官能性カルボキシル基含有付加重合性モノマーを、本発明の光重合性組成物に加える。光重合性組成物から製造される光重合性材料を、次に、小片で基材からストリッピングできるので、単官能性（即ち、一つのエチレン系二重結合を有する）カルボキシル基含有モノマーを用いる。このモノマーを用いない場合には、光重合性材料はよくストリッピングできるが、大きなシートでストリッピングしてしまう。

小片でのストリッピングは、微細な線の間の光重合性材料をより容易に除去することができるので好ましい。また、幾つかのストリッピング装置は、ストリッピングが大きなシートとして行われると詰まりの問題を生じる可能性がある濾過系を有している。本発明の光重合性組成物の重量を基準にして、用いられる単官能性カルボキシル基含有付加重合性モノマーの量は、好ましくは約1～約10%、より好ましくは約1.5～約6%である。有用な単官能性カルボキシル基含有付加重合性モノマーは、例えば、イタコン酸、 β -カルボキシエチルアクリレート、シトラコン酸、クロトン酸、モノメタクリロイルオキシエチルフタレート、モノアクリロイルオキシエチルフタレート及びフマル酸である。他の有用なモノマーは当業者に明らかであろう。

【0018】本発明の光重合性組成物は、場合によっては、ロイコ（即ち焼き出し）染料、背景染料、接着促進剤及び酸化防止剤のような光重合性組成物の分野において周知の添加剤を含む。他の場合によって用いる添加剤は当業者に明らかであろう。所望の場合であっても、場合によって用いる添加剤は本発明に本質的なものではない。

【0019】本発明の光重合性組成物は、種々の成分を溶媒中で混合することによって調製される。好適な溶媒は、アルコール、ケトン、ハロゲン化炭化水素及びエーテルである。他の溶媒は当業者に明らかであろう。混合した後、組成物を支持体又はキャリア上に被覆し、溶媒を蒸発させる。光重合性組成物は、25.4～50.8 μm の好ましい厚さを有する。キャリアは好ましくは厚さ約0.0254～0.0508 mmのものである。本発明の光重合性組成物は、乾燥フィルムのロールとして、柔軟な支持部材と柔軟な被覆部材との間に挟まれる。本発明の乾燥フィルムを柔軟でない支持体及び柔軟な支持体上で製造し、積層シートの積み重ねとして供給することができることは当業者に明らかであろう。

【0020】本発明の光重合性組成物は、印刷回路板の製造における光重合性組成物として用いられる。一般に、組成物を、銅クラッド基材の銅表面上に施し、陰画を通して化学線に曝露して光重合材料の潜像を形成させ、公知の水性現像溶液中で現像して、銅表面から未重合の組成物を除去する。次に、光重合性材料によって被覆されていない表面部分を、公知の方法によって、例えばメッキ又はエッチング方法によって、光重合性組成物が被覆表面を保護した状態のままで、修正することができる。光重合性材料は、最終的には公知のストリッピン*

*グ溶液による洗浄によって基材から除去される。

【0021】本発明の光重合性組成物は、公知の方法によって、例えば透明な剥離可能な支持材に接着した乾燥フィルムのホットシュー若しくはホットロール積層物として施し、その支持材を重合後に除去することによって、銅クラッド基材に施される。一般に、組成物を重合するのに用いる化学線の量は、約35～約150 mJ/cm²であり、正確な量は特定の組成物をベースとする当業者によって決定することができる。

【0022】銅クラッド基材は、ファイバークラス強化エポキシ樹脂の銅クラッド板のような回路板製造において用いられる任意の公知の銅/誘電積層物である。他の有用な誘電材料は当業者に明らかであろう。

【0023】本発明において用いられる水性現像溶液は、約0.5～10重量%、好ましくは約0.5～1重量%のアルカリ性試薬を有し、潜像板は、未重合組成物を除去するのに十分な時間この溶液で洗浄される。有用なアルカリ性試薬は、アルカリ金属ヒドロキシド、例えばリチウム、ナトリウム及びカリウムヒドロキシド、弱酸の塩基反応アルカリ金属塩、例えば炭酸ナトリウム及び重炭酸ナトリウム、並びにアルカリ金属ホスフェート及びピロホスフェートである。回路板は、現像溶液中に浸漬することができ、あるいは、好ましくは溶液を板上に高圧噴霧する。

【0024】一般に、本発明の光重合材料を除去するのに有用なストリッピング溶液は、現像溶液と同様のアルカリ性試薬を用いるが、より高い、即ち約1～10重量%、好ましくは約1～3重量%のアルカリ性濃度を有する加熱アルカリ性水溶液である。一般に、ストリッピング溶液は約45～65℃、好ましくは約50～55℃の温度に加熱する。基材を洗浄して光重合材料を除去することは、当業者に周知の方法によって、例えば記載を加熱ストリッピング溶液で噴霧するか、あるいは、好ましくは基材をストリッピング溶液の加熱浴中で振とうすることによって行う。

【0025】本発明をより明らかに説明するために、以下の制限されない実施例を与える。実施例において「部」は他に示されていない限り重量基準のものである。

【0026】

【実施例1】本発明に有用なポリウレタンを以下の配合から調製した。

【0027】

【表1】

	当量 (wt)	wt%	当量
ポリプロピレングリコール ¹⁾	995	29.28	0.0294
ブロックコポリマー ²⁾	996	42.63	0.0428
ビスヒドロキシメチル プロピオン酸	87	2.37	0.0353
トルエンジイソシナネート	87.1	14.07	0.1615

9

10

メタクリル酸

144

3.88

0.0269

2-ヒドロキシプロピル

1) オリンケミカル社より「Poly G 55-53」として入手可能であり、重量平均分子量は2,000であった。

2) オリンケミカル社より「Poly G 20-56」として入手可能であり、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドポリマーとを反応させて調製した。重量平均分子量は2,000であった。

【0028】ポリプロピレングリコール、ブロックコポリマー及びビスヒドロキシメチルプロピオン酸は、窒素でバージしながら約80℃で12時間乾燥せしめた。ジオクチル錫ビス(イソオクチルメルカプトアセテート)触媒を0.015%添加し、次いでトルエンジイソシナネートを添加した。引き続き窒素雰囲気下で反応混合物を75℃から80℃に加熱した。反応混合物を一部採取してイソシナネートの分析に用いた。イソシナネートの濃度が1.8%になった時点で、空気中にて、安定化剤としての0.10%ブチル化ヒドロキシトルエン含有メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、及び上述の触媒を添加した。最終生成物の酸価は10.2であった。

【0029】

【実施例2】本実施例においては、本発明に従って調製された乾燥したフィルム状の光重合性組成物について説明する。該組成物はロール状で提供され、且つレジストがポリエステルキャリアフィルムとポリエチレンカバーフィルムとの間にサンドイッチされている。

【0030】光重合性組成物を以下の成分から調製した；77部のアクリル系ポリマー（アクリル酸エチル13%、メタクリル酸メチル65%及びメタクリル酸22%から成る。米国特許第4,985,323号の合成例に従って調製した。但し、イソプロピルアルコールの代わりにメチルエチルケトンを使用し、最終生成物の固形分を31%とした。）；0.23部の接着剤（分子量22,000の部分加水分解化ヒドロキシ変性塩化ビニル/酢酸ビニルコポリマー。ユニオンカーバイド社の「UCAR VAGD」として入手可能。約90%の塩化ビニル、4%の酢酸ビニル、2.3%のヒドロキシ含量。）；3%のメトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート（新中村ケミカル社から「BPE500」として入手可能。）；2.9部の実施例1のウレタンポリマー；7部のトリメチロールプロバントリアクリレート（Sartomerケミカル社）；1.5部のジメトキシフェニルアセトフェノン（チバガイギー社）；0.3部のイソプロピルチオキサントン（アセトケミカル社）；1.5部のジエチルアミノ安息香酸エチル（アセトケミカル社）；0.6部のペンタブロムモノクロクロヘキサン（PCBH, ニッセイケミカル社、日本）；0.6部のエトキシ化エチレンジアミン（BASF社、化学部門（ニュージャージー州、パーシパニー）の

「QUADROL」として入手可能。）；0.02部のブチル化ヒドロキシトルエン；0.4部のイタコン酸；0.08部のジエタノールアミン変性トリトリアゾール（ニュージャージー州、ホースローンのチバガイギー社の「REOMET 42」として入手可能。）；0.05部の第一染料液（2.44%のブリリアントグリーン、6.27%のピクトリアブルー及び91.29%のメタノール。）；0.4部の第二染料液（5%のブリリアントグリーン及び95%のメタノール。）；並びに0.2部のロイコクリスタルバイオレット。

【0031】組成物を完全に攪拌し、92ゲージの透明なポリエステルフィルム上にコートした。その厚みは38.1μmであった。溶媒を除去せしめるために、オーブン中で乾燥した。その結果得られた乾燥光重合性組成物を、25.4μmの厚みのポリエチレンフィルムとラミネートした。そして、円筒状コアに巻いてロール状とした。

【0032】

【実施例3】本実施例においては、本発明に従って調製された乾燥したフィルム状の光重合性組成物の具体例について更に説明する。該組成物はロール状で提供され、且つレジストがポリエステルキャリアフィルムとポリエチレンカバーフィルムとの間にサンドイッチされている。

【0033】光重合性組成物を以下の成分から調製した；実施例2と同様の78部のアクリル酸系ポリマー（固形分31%）；0.23部の接着剤（分子量27,000の部分加水分解化ヒドロキシ変性塩化ビニル/酢酸ビニルコポリマー。ユニオンカーバイド社の「UCAR VAGD」として入手可能。約90%の塩化ビニル、4%の酢酸ビニル、2.3%のヒドロキシ含量。）；3%のグリセロールプロポキシトリアクリレート；2.9部の実施例1のウレタンポリマー；7部のトリメチロールプロバントリアクリレート；2.5部のペンゾフェノン；0.13部のミヒラーケトン；1.5部のジメチルアミノ安息香酸エチル；0.8部のペンタブロムモノクロクロヘキサン；0.6部のエトキシ化エチレンジアミン；0.02部のブチル化ヒドロキシトルエン；0.08部のジエタノールアミン変性トリトリアゾール；0.05部の第一染料液（2.44%のブリリアントグリーン、6.27%のピクトリアブルー及び91.29%のメタノール。）；0.4部の第二染料液（5%のブリリアントグリーン及び95%のメタノール。）；並びに0.2部のロイコクリスタルバイオレット。

【0034】組成物を完全に混合し、実施例2と同様の方法により乾燥フィルムのロール物を得た。

【0035】

【実施例4】ウレタンポリマーを調製した。窒素雰囲気下60℃において37.01部のポリプロピレングリコール（実施例1と同様）、53.88部のブロックコポリマー（実施例1と同様）、及び2部の酒石酸を一晩乾燥せしめた。次いで、混合物を約45～55℃まで冷却し、0.015重量%のジオクチル錫ビス（イソオクチルメルカプトアセテート）触媒を添加し、引き続き13.36部のトルエンジイソシアネートを3当量添加した。30分後、引き続き窒素雰囲気下で反応混合物を70℃まで加熱した。OH/NCO当量比は1:1:3であった。反応混合物の一部を取り出し、イソシアネートの分析に用いた。イソシアネートの濃度が1.5～2.0%になった時点で、7.65部のメタクリル酸2-ヒドロキシプロピル及び0.015重量%の錫触媒を、安定化剤としてのブチル化ヒドロキシトルエン0.10重量%と共に空気中で添加した。NCO含量が約0.1～0.3%以下になる時点では、温度は約75℃まで上昇した。最終生成物の酸価は18であった。

【0036】

【実施例5】本実施例では、実施例4で得たウレタンポリマーを可塑剤として使用することについて説明する。

【0037】光重合性組成物を以下の成分から調製し *

*た；実施例2と同様の78部のアクリル酸系ポリマー（固形分31%）；0.23部の接着剤（分子量27,000の部分加水分解化ヒドロキシ変性塩化ビニル/酢酸ビニルコポリマー。ユニオンカーバイド社の「UCAR VAGD」として入手可能。約90%の塩化ビニル、4%の酢酸ビニル、2.3%のヒドロキシ含量。）；3%のグリセロールプロポキシトリアクリレート；2.9部の実施例4のウレタンポリマー；7部のトリメチロールプロパントリアクリレート；2.5部のベンゾフェノン；0.13部のミヒラーケトン；1.5部のジメチルアミノ安息香酸エチル；0.6部のペンタブロムモノクロシクロヘキサン；0.8部のエトキシ化エチレンジアミン；0.02部のブチル化ヒドロキシトルエン；0.08部のジエタノールアミン変性トリルトリアゾール；0.05部の第一染料液（2.44%のブリリアントグリーン、6.27%のピクトリアブルー及び91.29%のメタノール。）；0.4部の第二染料液（5%のブリリアントグリーン及び95%のメタノール。）；並びに0.2部のロイコクリスタルバイオレット。

【0038】組成物を完全に混合し、実施例2と同様の方法により乾燥フィルムのロール物を得た。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.¹

H01L 21/027

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所